

AN 1993-410806 [51] WPIDS

DNC C1993-183095

TI Prodn. of m-phenoxy-benzaldehyde used as intermediate of synthetic pyrethroid - by oxidn. of phenoxy benzyl alcohol with hypohalous acid.

DC C03

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 05310632 A 19931122 (199351)\* 4<--

ADT JP 05310632 A JP 1992-109859 19920428

PRAI JP 1992-109859 19920428

AN 1993-410806 [51] WPIDS

AB JP 05310632 A UPAB: 19940209

Prodn. of m-phenoxybenzaldehyde (II) involves oxidn. of m-phenoxybenzyl alcohol with a hypohalous acid, partic. HClO, esp. generated in situ by a reaction of a hypohalous acid salt and its degradative agent, esp. at ratios of 0.01-0.3 equiv. to the salt, in the presence of nitroxyl radical derivs. (I), partic. 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl partic. at 0.001-0.05 equiv. to m-phenoxybenzyl alcohol. Also claimed is hypohalous acid of HClO and its salt of NaClO.

In (I) R = H, acyloxy, alkoxy or aralkyloxy gp. m-Phenoxybenzyl alcohol is oxidised with hypohalous acid (e.g. HClO and HBrO) which is generated from a reaction of its salt (e.g. NaClO, KClO) and 0.01-0.3, pref. 0.05-0.25 equiv. of a degrading agent (e.g. NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, AcOH, TsOH, MsOH and NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) in the presence of cpds. (I) (e.g. 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, 4-acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl and 4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) at 0.001-0.05, pref. 0.002-0.01 equiv. at pH 3-14, pref. 8-12 and at 0-60, pref 0-40 deg. C.

USE/ADVANTAGE - Cpd. (II) is an intermediate of synthetic pyrethroids and is obtained economically in high yield of up to about 99%.

In an example, in 50ml flask, 6.05g (30 mmole) of m-phenoxybenzyl alcohol and 7.8mg (0.05mmole) of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl were placed, 50.1 mmole of 11.5% NaClO aq. soln. was added with vigorous stirring and 3.7ml of 1N-HCl (3.7 mmole) was added dropwise. After 15 hrs. 5.87g of m-phenoxybenzaldehyde was obtained with a yield of 98.7%.  
Dwg.0/0

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310632

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 47/575		7457-4H		
B 0 1 J 31/02	1 0 2 X	7821-4G		
C 0 7 C 45/29				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数8(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-109859

(22)出願日 平成4年(1992)4月28日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 清島 裕二郎

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 m-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法

(57)【要約】

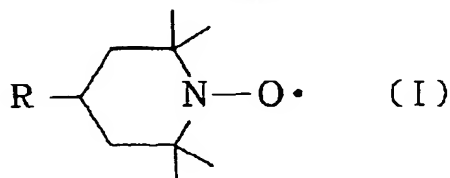
【目的】 ピレスロイド系殺虫剤の原料などとして有用なm-フェノキシベンズアルデヒドを容易に、収率良く製造する。

【構成】 m-フェノキシベンジルアルコールをニトロキシラジカル誘導体の存在下、次亜ハロゲン酸で酸化して、m-フェノキシベンズアルデヒドを製造する。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 m-フェノキシベンジルアルコールを式 (I) で示されるニトロキシルラジカル誘導体の存在下、次亜ハロゲン酸で酸化することを特徴とするm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法



【式中、Rは水素原子、アシロキシ基、アルコキシ基またはアラルキルオキシ基を表す。】

【請求項2】 ニトロキシルラジカル誘導体が2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルである請求項1に記載のm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法

【請求項3】 ニトロキシルラジカル誘導体の使用量が、m-フェノキシベンジルアルコールに対して0.001~0.05当量である請求項1に記載のm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法

【請求項4】 次亜ハロゲン酸が次亜塩素酸である請求項1に記載のm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法

【請求項5】 次亜ハロゲン酸として、反応系中で次亜ハロゲン酸塩と次亜ハロゲン酸塩分解化合物を接触させることにより生成する次亜ハロゲン酸を使用する請求項1に記載のm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法

【請求項6】 次亜ハロゲン酸塩が次亜塩素酸塩である請求項5に記載のm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法

【請求項7】 次亜塩素酸塩が次亜塩素酸ナトリウムである請求項6に記載のm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法

【請求項8】 次亜ハロゲン酸塩分解化合物の使用量が、次亜ハロゲン酸塩に対して0.01~0.3当量である請求項5に記載のm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はm-フェノキシベンジルアルコールを次亜ハロゲン酸を用いて酸化してm-フェノキシベンズアルデヒドを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、m-フェノキシベンズアルデヒドは合成ピレスロイド系殺虫剤などの原料として良く知られ、その製造法についてもm-フェノキシベンジルアルコールを酸化する方法は公知であり、その酸化方法としてもたとえば(1) m-フェノキシベンジルアルコールを強酸性下に二クロム酸水溶液を用いて酸化する方法(特開昭55-72135)、(2) 有機溶媒中、相

間移動触媒の存在下に次亜ハロゲン酸塩水溶液を用いて酸化する方法が知られている(特開昭63-14695)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの方法において、前者は強酸性下での還流という激しい反応条件のため容器の腐食が問題となる上、多量のクロムイオンを含む廃液が発生するために環境汚染対策上その処理が問題となり、また、後者による方法では収率を高めるために原料に対して5当量倍程度の大量の次亜ハロゲン酸を必要とし、更には大量の有機溶媒を必要とするため生産性に劣るという問題があった。

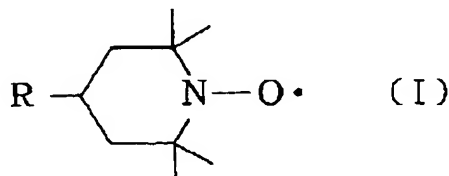
【0004】 一方、水に不溶性の有機溶媒中、ニトロキシルラジカル誘導体を触媒として次亜ハロゲン酸によりアルコール類を酸化し、カルボニル化合物類とすることが知られている(J. Org. Chem., 52, 2559-2562(1987))。しかしこの方法においても反応溶媒として有機溶媒を用いるために生産性の面で好ましいものではなく、しかも、同文献においてはm-フェノキシベンジルアルコールの酸化については全く言及されていない。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 このようなことから、本発明者は上述した従来公知の方法の欠点を克服し、有機溶媒を必要とすることなく、好収率で、経済的にも有利にm-フェノキシベンズアルデヒドを製造する方法について鋭意研究を進めた結果、本発明に至った。

【0006】 すなわち、本発明はm-フェノキシベンジルアルコールを式(I)で示されるニトロキシルラジカル誘導体の存在下、次亜ハロゲン酸で酸化することを特徴とするm-フェノキシベンズアルデヒドの製造方法を提供するものである。

## 【0007】



【式中、Rは水素原子、アシロキシ基、アルコキシ基またはアラルキルオキシ基を表す。】

【0008】 上記式(I)において、Rは水素原子、アシロキシ基、アルコキシ基またはアラルキルオキシ基を表すが、アシロキシ基としてはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などを、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などを、またアラルキルオキシ基としてはベンジルオキシ基などをそれぞれ挙げることができる。

【0009】 式(I)で示されるニトロキシルラジカル誘導体の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アセトキシ-2,

(3)

3

2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、4-プロピオニルオキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、4-ベンゾイルオキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、4-メトキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、4-エトキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、4-ベンジルオキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシドなどが挙げられる。このようなニトロキシルラジカル誘導体の使用量は、原料であるm-フェノキシベンジルアルコールに対して0.001 ~ 0.05当量程度であるが、反応性および経済性を考慮すると0.002 ~ 0.01当量程度使用することが好ましい。

【0010】本発明において、次亜ハロゲン酸としては次亜塩素酸、次亜臭素酸などが使用されるが、特に好ましくは次亜塩素酸である。かかる次亜ハロゲン酸は、たとえば次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、さらし粉などの次亜ハロゲン酸塩と、反応系中で次亜ハロゲン酸塩から次亜ハロゲン酸を発生させる化合物（次亜ハロゲン酸塩分解化合物）と接触させることにより発生する次亜塩素酸が使用される。このような次亜ハロゲン酸塩から次亜ハロゲン酸を発生させる化合物としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの炭酸水素塩、あるいは塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、りん酸などの鉱酸や、酢酸、プロピオン酸、トリル酸、メシル酸などの有機酸、りん酸二水素カリウム、りん酸二水素ナトリウム、フタル酸水素カリウムなどを挙げることができる。

【0011】次亜ハロゲン酸塩は通常水溶液として使用されるが、これらの次亜ハロゲン酸塩のなかでも次亜塩素酸ナトリウムは安価に容易に入手することができ、また水溶液の形で市販されているため取扱いのうえからも本反応には最適である。次亜ハロゲン酸塩が水溶液として市販されている場合には、市販されている水溶液をそのまま使用してもよいし、個々の反応条件に応じて適宜希釈して用いてもよい。また、さらし粉などのような固形物である場合には、5 ~ 20%程度の濃度になるように水に溶かすか、あるいは懸濁させて使用することが好ましい。次亜ハロゲン酸塩の使用量は、m-フェノキシベンジルアルコールに対して当量以上であるが、多量に用いた場合には副反応により収率が下がって低下したりして、多量に用いることの利点はほとんどなく、一般的には1 ~ 2.5当量、好ましくは1.05 ~ 1.8当量程度である。

【0012】また、本反応において、次亜ハロゲン酸塩分解化合物の使用量は重要であり、使用量が少ないと次亜ハロゲン酸の発生量が少なくなって反応効率が低下するし、また多く用いると、次亜ハロゲン酸が多量に発生してカルボン酸への逐次酸化および核ハロゲン化反応が起こり、目的とするm-フェノキシベンズアルデヒドを

4

収率良く得ることができない。また、反応熱の除去が難しくなるばかりでなく、熱的に不安定で分解しやすい次亜ハロゲン酸が反応中に多量に存在することになり、工業的規模で反応を行う場合には好ましくない。このため、本発明において使用する次亜ハロゲン酸塩分解化合物の使用量は、通常次亜ハロゲン酸塩に対して0.01 ~ 0.3当量、好ましくは0.05 ~ 0.25当量である。これらの次亜ハロゲン酸塩分解化合物は、市販されている固体状もしくは液状のものをそのまま用いてもよく、あるいは適度な水溶液濃度となるように調整して用いてもよい。これらの化合物のうち、炭酸水素ナトリウム、塩酸、硫酸などは、安価に入手可能であるので本発明に好適である。

【0013】本発明はpH3 ~ 14の範囲で実施されるが、次亜ハロゲン酸の安定性、副反応の抑制および反応効率を考慮すると8 ~ 12の範囲で実施することが好ましい。反応温度は通常0 ~ 60℃の範囲であるが、次亜ハロゲン酸の安定性を考慮すると0 ~ 40℃の範囲が望ましい。反応時間は反応温度やニトロキシルラジカル誘導体の種類、使用量などの反応条件によっても異なり、それぞれの条件に応じて適宜変り得る。

【0014】本発明の反応においては、使用する次亜ハロゲン酸塩水溶液の水を反応溶媒として利用することができるため、有機溶媒は必要ないが、酢酸エチル、塩化メチレンなどの有機溶媒を用いても反応自体は進行する。しかし、有機溶媒を使用してもかえって容積が増えた分だけ生産性が低下したりして、有機溶媒を使用する利点は特に見出せない。

【0015】

【発明の効果】かくして、本発明の方法によれば、有機溶媒を必要とすることなく、好収率で、経済的にも有利にm-フェノキシベンズアルデヒドを製造することができる。

【0016】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0017】実施例1

50mlフラスコにm-フェノキシベンジルアルコール6.05g (30ミリモル)と2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド7.8mg (0.05ミリモル)を入れ、これに次亜塩素酸ナトリウム水溶液(11.5%濃度、31.5ミリモル)を加えて40℃で激しく攪拌した。次いで1N塩酸3.0ml(3ミリモル)を滴下した。若干の発熱を伴いながら反応は進行した。7時間後にm-フェノキシベンズアルデヒド5.59gを得た。(収率94%)

【0018】実施例2

50mlフラスコにm-フェノキシベンジルアルコール6.05g (30ミリモル)と2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド7.8mg (0.05ミリモル)を入れ、これに次亜塩素酸ナトリウム水溶液(11.5%濃度、50.1

(4)

5

ミリモル)を加えて30℃で激しく攪拌した。次いで1 N塩酸 3.7ml (3.7ミリモル)を滴下した。15時間後にm-フェノキシベンズアルデヒド5.87 gを得た。(収率98.7%)

【0019】実施例3

6

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの代わりに4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを用いる以外は実施例1と同様に反応を行なうことにより、同様にm-フェノキシベンズアルデヒドを得る。